

Sm₂Fe₁₇N_x의 질화과정 및 자기특성

김동환 · 권혁우 · 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과
대전광역시 유성구 궁동 220, 305-764

김희태 · 김윤배

한국표준과학연구원 전자기연구실
대전광역시 유성구 도룡동 1, 305-606

(1995년 6월 28일 받음, 1995년 10월 4일 최종수정본 받음)

Th₂Zn₁₇ 구조를 갖는 Sm₂Fe₁₇ 화합물을 이용하여 250 °C에서 500 °C까지 16시간 질화처리를 함으로써 Sm₂Fe₁₇N_x의 질화과정 및 질소함량에 따른 자기특성을 조사하였다. 질화초기에는 모든 온도구간에서 질소함량(ΔW)이 시간(\sqrt{t})에 대하여 직선적으로 증가하고, 이 관계를 이용하여 구한 질화과정의 활성화에너지, $Q = 102.4$ kJ/mol이다. Sm₂Fe₁₇N_x의 자기특성은 질소함량에 크게 의존하며 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}이 최적의 자기특성을 나타내었다. 이 질화물의 포화자화, 이방성상수, 이방성자장 및 큐리온도는 각각 $M_s = 1147$ emu/cm³, $K_1 = 4.6 \times 10^7$ erg/cm³, $K_2 = 6.0 \times 10^7$ erg/cm³, $H_A = 290$ kOe 및 450 °C이다.

I. 서 론

최근 가장 강력한 영구자석재료로 주목받고 있는 Nd₂Fe₁₄B 화합물[1] 이후 새로운 영구자석재료의 개발이 활발히 진행되어 Sm(Fe, M)₁₂[2, 3], Sm₂₀Fe₇₀Ti₁₀[4], Sm₂Fe₁₇N_x($0 \leq x \leq 3$)[5, 6] 등의 화합물이 발견되었다. 이들 화합물 중에 Sm₂Fe₁₇N_x는 Nd₂Fe₁₄B에 비하여 강한 일축결정자기이방성과 높은 큐리온도를 나타냄으로 이방성 본드자석 재료로 주목을 받고 있다. Sm₂Fe₁₇N_x는 사방정(rhombohedral)의 Th₂Zn₁₇ 구조를 갖는 Sm₂Fe₁₇ 화합물을 약 450 °C~500 °C에서 질소 혹은 암모니아가스에 노출 시킴으로서 제조하게 되는데, Th₂Zn₁₇ 구조의 침입공간에 질소가 완전히 채워지면 단위포의 부피가 약 6 % 정도 증가하게 되며, 이때 분자식은 Sm₂Fe₁₇N₃으로 표현되게 된다[5, 6, 7]. Sm₂Fe₁₇N_x의 자기특성은 질소함량에 따라 크게 변화하는 것으로 알려지고 있다. 질소함량이 증가함에 따라 포화자화, 이방성자장 및 큐리온도가 급격히 증가하여 Sm₂Fe₁₇N₃의 경우 각각 163 emu/g, 26 T 및 470 °C가 된다[7]. 한편, Sm₂Fe₁₇N_x는 630 °C 이상에서 장시간 질화처리를 할 경우에 SmN과 α -Fe로 상분해되므로 α -Fe의 생성 억제를 위하여 저온에서 장시간 질화처리 하거나 미량원소를 첨가하는 등의 연구가 진행되고 있다[8][9].

본 연구에서는 Sm₂Fe₁₇ 화합물의 여러가지 질화조건에 따른 질화과정을 조사하였으며, 각각의 질화조건에서 얻은 Sm₂Fe₁₇N_x의 질소함량에 따른 자기특성을 조사하고자 하였다.

II. 실험방법

Sm₂Fe₁₇ 화합물은 99.9 % 이상의 Sm 및 Fe 순금속을 이용하여 알곤가스 분위기의 아크용해로(DAIA제, AC M-01)에서 5회 반복, 용해하여 제조하였다. 이때 Sm 함량은 용해시 Sm의 증발을 고려하여 30 wt% 중량하여 칭량하였으며, 용해 후 1050 °C에서 5일 동안 균질화처리를 행함으로써 단상의 Sm₂Fe₁₇ 화합물로 제조하였다. 질화처리는 Sm₂Fe₁₇ 화합물을 45 μ m 이하로 분쇄한 후, 고순도로 정제된 질소가스를 대기압으로 유지하면서 250 °C~500 °C의 온도구간에서 16시간 까지 행하였다. 질화에 의한 질소함량은 질화처리장치에 연결된 미소천평(Cahan valance, model 1000)을 통한 무게 증가로 알아내었다. 제조된 Sm₂Fe₁₇N_x의 자기특성은 각각의 분말을 파라핀과 섞어 15 kO의 자장 중에서 정렬시킨 후, 최대인가자장 10 kO의 진동시편마그네토미터(LDJ, model 9500) 및 최대인가자장 70 kO의 초전도진동시편마그네토미터(Janis 4500/150A)를 이용하여 자장중 정렬방향 및 수직방향으로 측정하여 조사하였다. 결정구조는 X-선회절장치(Rigaku 2028, Cu-K α radiation)를 사용하여 조사하였고, 성분분석에는 EPMA(electron probe micro analysis)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Sm₂Fe₁₇ 화합물의 질화조건을 설정하기 위하여 먼저

질소 및 알곤가스 분위기에서 열중량분석(thermo-gravimetry analysis)을 하였으며, 그 결과 질화가 시작되는 온도가 250 °C 부근임을 알아 내었다.

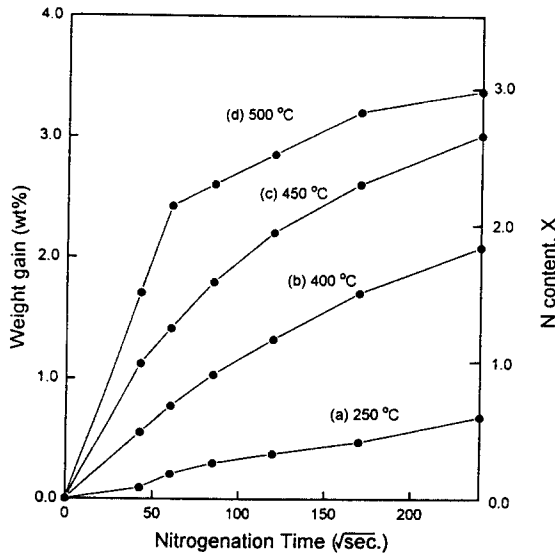


Fig. 1. Weight gain of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound exposed to the 1 atmospheric N_2 gas at (a) 250 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C and (d) 500 °C

Fig. 1은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물을 250 °C ~ 500 °C의 질소분위기에서 유지시키면서 시간(\sqrt{t})에 따른 무게증가(ΔW)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 각각의 질화온도에서 시간에 따른 시료의 무게 증가를 보면, 질화초기 약 1시간까지는 ΔW 가 \sqrt{t} 에 대하여 직선적으로 크게 증가하다가 질화가 진행됨에 따라 무게 증가율이 점차 낮아져, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물을 500 °C에서 16시간 질화처리한 경우 $\Delta W = 3.4 \text{ wt}\%$ 의 무게증가를 얻을 수 있다. 이때 시료의 무게증가가 순수한 질소의 침입에 의한다고 가정하면 이로부터 질소함량의 계산이 가능한데, $\Delta W = 3.4 \text{ wt}\%$ 의 무게증가는 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 구조의 침입공간에 질소가 완전히 채워진 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 조성에 해당한다. 이와 같은 방법을 이용하여 질소함량이 $1.5 \leq x \leq 3.0$ 범위를 갖는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 를 제조할 수 있었다.

한편, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 화합물의 초기질화과정에서 ΔW 는 \sqrt{t} 에 대하여 직선적인 증가를 보이며, 질소의 확산과정은 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$x = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

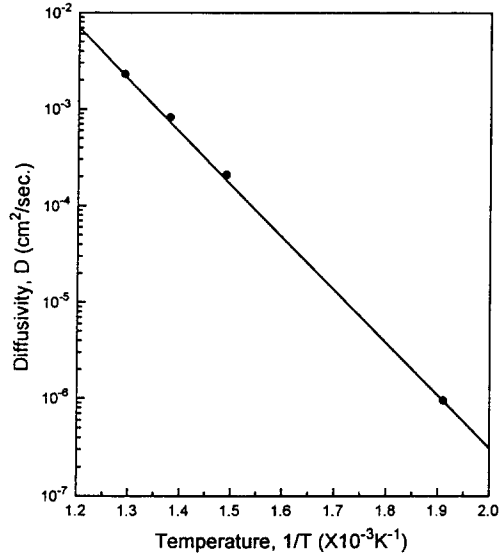


Fig. 2. Temperature dependence of diffusivity of N atom in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound.

여기서 x 는 확산층 두께이며 D 및 t 는 각각 확산계수 및 질화시간이다. 초기 질화과정 중에 질소함량과 확산층 두께(x)는 직선적인 관계를 갖게 되고[10], Fig. 1에서 보는 바와 같이 ΔW 와 \sqrt{t} 역시 직선적인 관계를 갖게 되므로 이 관계를 이용하여 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$x[\text{cm}] = A \Delta W[\text{wt}\% \text{ N}] \quad (2)$$

$$\Delta W = B_x \sqrt{t} \quad (3)$$

여기서 A 는 상수이며, B_x 는 각각의 질화온도에서 ΔW 와 \sqrt{t} 관계의 기울기이다. 식(1), (2) 및 식(3)을 조합하여 B_x 와 D 의 관계식을 유도하면 다음과 같다.

$$A B_x \sqrt{t} = \sqrt{Dt} \quad (4)$$

$$\sqrt{D} = A B_x \text{ or } D = (A B_x)^2 \quad (5)$$

한편 확산의 통계학적 이론에 의하면 온도에 따른 확산계수는 다음과 같이 Arrhenius 관계식을 따른다.

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

$$\ln D = \ln D_0 - Q/RT \quad (6)$$

여기서 $\ln D = (\ln(A B_x)^2)$ 와 $1/T$ 에 대하여 Arrhen-

ius plot를 하면 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선의 관계가 얻어진다. 여기서 Y축과의 접점은 $\ln D_0$, 기울기는 $-Q/R$ 에 해당하는데, 이로부터 질화에 필요한 활성화에너지, Q 를 구할 수 있다. 여기에서 $\ln D_0$ 는 임의의 A 값에 대하여 다른 값을 갖게 되나 $-Q/R$ 는 A 값에 대하여 변하지 않는 값을 갖는다. 이와 같은 방법을 이용하여 구한 초기 질화과정의 활성화에너지 Q 는 102.4 kJ/mol이었다.

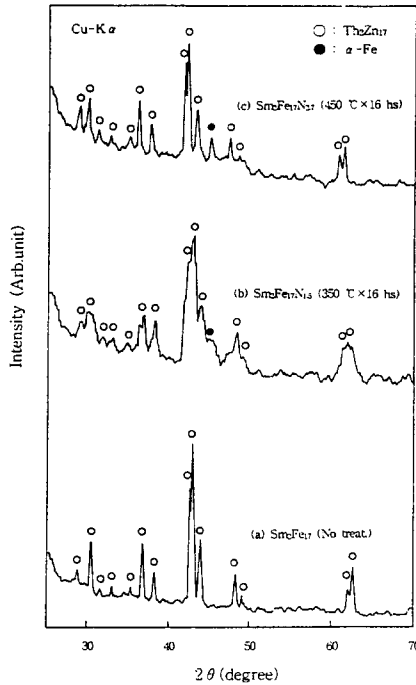


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) Sm₂Fe₁₇, (b) Sm₂Fe₁₇N_{1.5} and (c) Sm₂Fe₁₇N_{2.8}.

Fig. 3은 250 °C ~ 500 °C 온도구간에서 16시간 질화처리하여 제조한 Sm₂Fe₁₇N_x 분말의 X-선 회절상이다. Fig. 3의 (a)에서 질화처리된 Sm₂Fe₁₇ 화합물은 단상의 Th₂Zn₁₇ 구조를 나타냄을 알 수 있으며, (b)와 (c)는 질화처리 후의 결과로서 구조변화는 없이 질소함유량이 증가함에 따라 회절선이 저각 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 이미 잘 알려진 바와 같이 질소원자가 Th₂Zn₁₇ 구조의 격자간격에 침입하여 격자상수가 증가한 것으로 판단된다. (c)는 450 °C에서 16시간 질화처리하여 얻은 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}의 경우인데 Th₂Zn₁₇ 구조의 [303]회절선을 이용하여 격자상수를 산출한 결과, 격자상수는 $a = 8.7884 \text{ \AA}$, $c = 12.6000 \text{ \AA}$ 으로서 질화처리된 Sm₂Fe₁₇ 화합물의 격자상수 $a = 8.5694 \text{ \AA}$, $c = 12.5207 \text{ \AA}$ 에 비

하여 단위포의 부피가 약 5.8 % 증가한다. 한편 Fig. 3의 (b)와 같이 350 °C에서 16시간 질화처리하여 얻은 Sm₂Fe₁₇N_{1.5}의 경우 회절상이 넓게 나타나는데 이는 초기 질화과정 중에는 확산층깊이에 따라 질소농도가 점차적으로 변하기 때문인 것으로 사료되며, (c)에서 보는 바와 같이 450 °C 이상의 온도에서 α-Fe 회절상이 나타나기 시작하는데 이는 Sm₂Fe₁₇N_x가 SmN과 α-Fe로 분해되는 것에 기인한 것으로 사료된다.

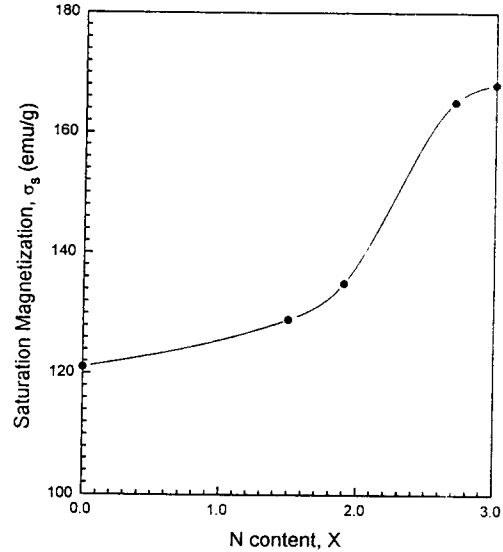


Fig. 4. Saturation magnetization of Sm₂Fe₁₇N_x as a function of nitrogen content.

Sm₂Fe₁₇N_x에서 침입형질소는 Sm(6c)-Fe(6c), Fe(18f)-Fe(18f) 및 Sm(6c)-Fe(18f) 간의 원자간의 거리를 증가시켜 각각의 원자를 국재화시킴으로서 평균 자기모멘트 및 교환력을 크게 증가시키는 것으로 보고되고 있다[11]. Fig. 4는 각각의 질화온도에서 16시간 질화처리하여 제조한 Sm₂Fe₁₇N_x의 포화자화를 질소함량에 대해 나타낸 것으로서, 질화전 포화자화, σ_s = 122 emu/g에서 질소함량 x = 2.0까지는 포화자화가 서서히 증가하다가 x = 2.0 이상에서 급격히 증가하여 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}의 경우 σ_s = 165 emu/g으로 크게 증가한다.

Fig. 5은 질소함량이 서로 다른 Sm₂Fe₁₇N_x에 대한 자화의 온도의존성을 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 큐리온도는 질화처리 됨에 따라 크게 증가하여 질화전 110 °C에서 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}의 경우 450 °C로 340 °C가 증가한다. (c)와 같이 x = 1.9의 경우 2개의 큐리온도

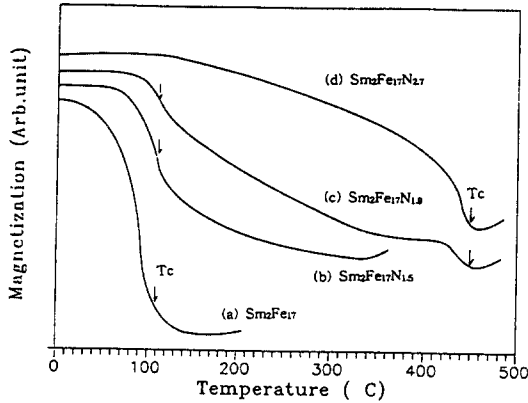


Fig. 5. Temperature-dependence of the magnetization of Sm₂Fe₁₇N_x.

(110 °C 및 450 °C)가 나타남을 볼 수 있는데 이로 부터 절화가 완전히 완료되지 않은 상태에서는 시료의 표면은 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}, 내부는 Sm₂Fe₁₇가 존재함을 알 수 있다.

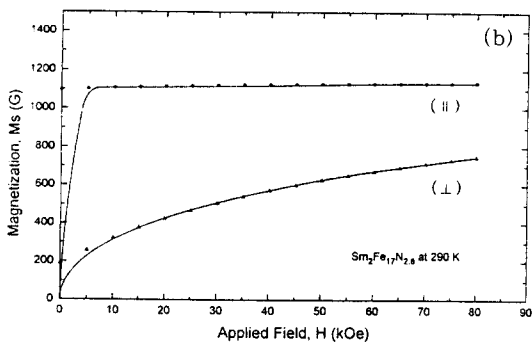
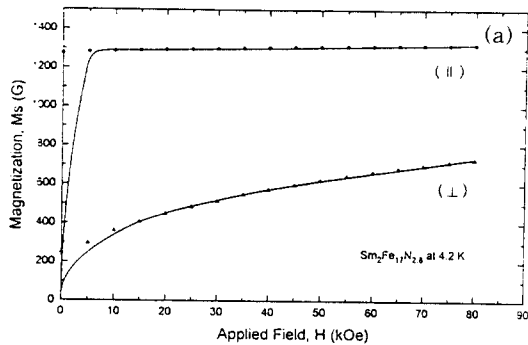


Fig. 6. Magnetization curves of Sm₂Fe₁₇N_{2.8} measured at 4.2 K (a) and 290 K (b) along the papallel and perpendicular to the aligned direction.

Fig. 6은 자장중에서 정렬한 Sm₂Fe₁₇N_{2.8} 분말의 자화 곡선으로서 (a) 및 (b)는 각각 4.2 K 및 290 K에서의 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 실선은 초전도 진동시편마 그네토미터를 이용하여 측정된 결과로 70 kOe 이상에서도 수평(∥) 및 수직(⊥) 두 자화곡선이 만나지 않아 결정 자기이방성이 매우 큼을 짐작할 수 있다.

한편, 일축결정자기이방성을 갖는 물질의 경우 자기에너지를 고려하여 수직 및 수평자화곡선의 계산이 가능하며 이를 실측치에 fitting 하므로써 결정자기이방성상수를 구할수 있다[12][13]. 본 연구에서는 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}의 결정자기이방성상수를 구하기 위하여 결정자기이방성에너지와 정자에너지(magnetostatic energy) 항만을 고려하여 자화곡선을 계산하고 그 결과를 실험값에 fitting 하는 방법을 사용하였다. 즉, 임의의 자장 H 하에서 각 결정립이 갖는 자기에너지 G는 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - MsH \cos(\delta - \theta) \quad (7)$$

여기에서, K₁ 및 K₂는 결정자기이방성상수이며 θ 및 δ는 각각 자화용이축인 c-축이 자화 Ms 및 인가자장 H와 이루는 각이다. 각 입자의 자화는 식 (7)의 자기에너지 G가 최소가 되도록 θ를 결정하여 계산하였으며, 총 자화 M은 자장중에서 정렬한 입자가 식 (8)과 같이 가우스분포를 이루고 각 입자에서의 자화회전이 homogeneous 하게 이루어진다고 가정하여 산출하였다.

$$f(\varphi) = \exp(-\varphi^2/2\varphi_0^2) / \int \exp(-\varphi^2/2\varphi_0^2) d\omega \quad (8)$$

여기에서 φ는 결정립의 c축이 자장중 정렬방향과 이루는 각도이며 φ₀는 가우스분포함수의 폭, 즉, 결정입자의 정렬도를 의미하며 실험치와 측정치를 비교하여 구하였다.

Fig. 6 (a) 및 (b)에 원 및 삼각형으로 나타난 값은 위에서 설명한 방법을 이용하여 구한 수평 및 수직 자화곡선으로서 약 20 kOe 이상의 고자장 영역에서 실험결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 20 kOe 이하의 저자장 영역에서는 자벽이동에 의한 자화과정이 복합되어 나타나므로 계산값과 일치하지 않아 이 부분의 자화곡선은 fitting 과정에서 고려하지 않았다.

Table I에 자화곡선 fitting법을 이용하여 구한 결정 자기이방성상수 K₁, K₂ 및 자화 Ms 등을 정리하여 나타내었다. 표에서 보는 바와같이 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}은 4.2 K에서 K₁ = 7.7 × 10⁷ erg/cm³ 및 K₂ = 1.8 × 10⁸ erg/cm³

그리고 290 K에서 $K_1 = 4.6 \times 10^7$ erg/cm³ 및 $K_2 = 6.0 \times 10^7$ erg/cm³의 높은 결정자기이방성상수를 나타낸다. 한편, $H_A = (2K_1 + 4K_2) / M_s$ 의 관계식을 이용하여 구한 이방성자장은 4.2 K 및 290 K에서 각각 650 kOe 및 290 kOe의 값을 나타내었다.

Table I. Intrinsic magnetic properties of Sm₂Fe₁₇N_{2.8} calculated by fitting method.

Temp.	M_s (G)	K_1 (erg/cm ³)	K_2 (erg/cm ³)	φ_0 (°)	H_A (kOe)
4.2 K	1350	7.7×10^7	1.8×10^8	13.8	650
290 K	1147	4.6×10^7	6.0×10^7	12.3	290

IV. 결 론

아크용해로를 이용하여 rhombohedral Th₂Zn₁₇ 구조를 갖는 Sm₂Fe₁₇ 화합물을 제조하고 이 화합물의 질화과정 및 질소함량에 따른 자기특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Sm₂Fe₁₇ 화합물을 250 °C ~ 500 °C의 온도범위에서 16시간 질화처리 함으로써 Sm₂Fe₁₇N_x (0 < x ≤ 3)를 제조할 수 있으며, 질화에 의하여 단위포의 체적이 5.8 %까지 증가한다.
- 2) 질화초기에는 모든 온도구간에서 질소함량(ΔW)이 시간(√t)에 대하여 직선적으로 증가하며, 이 관계를 이용하여 구한 질화과정의 활성화에너지, Q = 102.4 kJ/mol이다.
- 3) 질화과정은 먼저 시료표면에 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}이 형성된 후, 점차 내부로 이 상분율이 높아지면서 진행된다.
- 4) Sm₂Fe₁₇N_x의 자기특성은 질소함량에 크게 의존하며, 최적의 자기특성을 나타내는 Sm₂Fe₁₇N_{2.8}의 경우 포화자화, 이방성상수, 이방성자장 및 큐리온도는 각각 $M_s = 1147$ emu/cm³, $K_1 = 4.6 \times 10^7$ erg/cm³, $K_2 = 6.0 \times 10^7$ erg/cm³, $H_A = 290$ kOe 및 450 °C이다.

후 기

이 논문은 1994년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys., **55**, 2083(1984).
- [2] B. D. Mooij and K. H. Buschow, Philips J. Res., **42**, 246(1987).
- [3] K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi and Y. Tawara, IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 3101(1987).
- [4] N. Kamprath, N. C. Liu, H. Hegde and F. J. Cadieu, J. Appl. Phys., **64**, 5720(1988).
- [5] J. M. D. Coey and H. Sun, J. Magn. Mater., **87**, L251(1990).
- [6] M. Katter, J. Wecker, and L. Schultz, J. Appl. Phys., **70**, 3188(1991).
- [7] T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fkuda, H. Kato and Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn., **28**, 2326(1992).
- [8] J. M. D. Coey, J. F. Lawler, H. Sun and J. E. M. Allan, J. Appl. Phys., **69**, 3007(1991).
- [9] A. Fukuno, C. Ishizaka, H. Chihara and T. Yoneyama, IEEE Trans. Magn., **28**, 2575(1992).
- [10] U. Koike, K. Kamada, H. Uchida, V. Koeninger, Y. Matsumura, H. H. Uchida, T. Kurino and H. Kaneko, 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, 237(1992).
- [11] C. J. Yang, W. Y. Lee and H. S. Shin, J. Appl. Phys., **74**, 6824(1993).
- [12] K. D. Durst and H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mat., **59**, 86 (1986).
- [13] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mat., **117**, 419 (1992).

Nitrogenation Process and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -Nitride

D. H. Kim, H. M. Kwon and T. K. Kim

Department of Metallurgical Engineering,

Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea

H. T. Kim and Y. B. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science,

P. O. Box 3, Taejon 305-606, Korea

(Received 26 June 1995, in final form 18 July 1995)

The nitrogenation process and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) were investigated. During the initial nitrogenation process, the nitrogen content had linear relation with the square root of nitrogenation time, and the activation energy for the process was calculated to be 102.4 kJ/mol. The magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ were strongly dependent on the nitrogen content and the composition having $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.8}$ showed optimum magnetic properties with a Curie temperature of 450 oC. The intrinsic magnetic properties of the nitride at room temperature were $M_s = 1147 \text{ emu/cm}^3$, $K_1 = 4.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$, $K_2 = 6.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ and $H_A = 290 \text{ kOe}$, respectively.